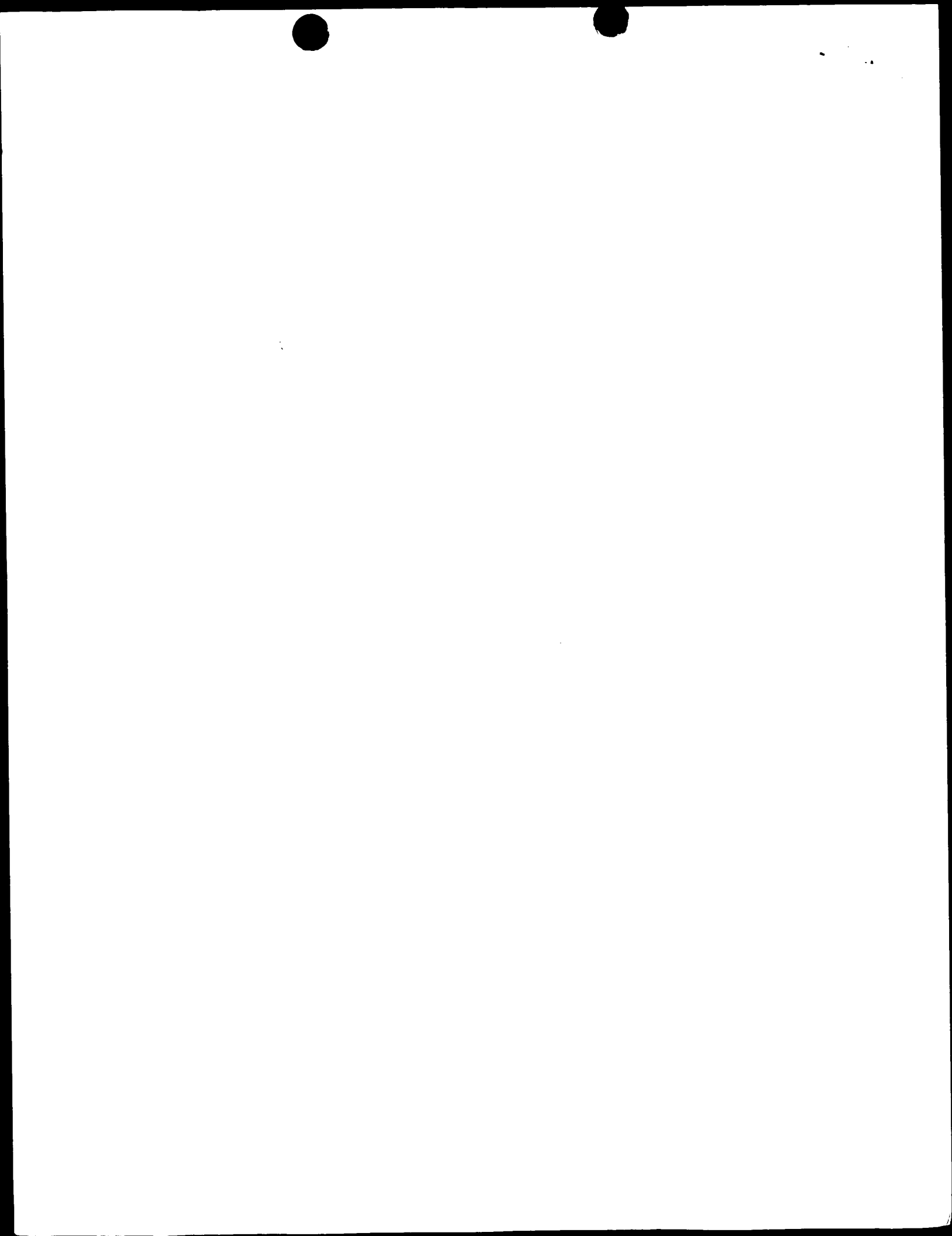


---

1 / 1 WPAT - ©Derwent

- AN - 1995-076317 [11]  
XA - C1995-033922  
TI - End gp.-stabilised polyacetal(s) continuous prodn. - by acid-initiated polymerisation of formaldehyde oligomers in a tubular reactor, followed by deactivation and stabilisation  
DC - A25 A85 A88  
PA - (FARH ) HOECHST AG  
(TICO-) TICONA GMBH  
IN - BURG K; HOFFMOCKEL M; MUECK K; SCHLAF H  
NP - 12  
NC - 14  
PN - **EP-638599** A2 19950215 DW1995-11 C08G-002/30 Ger 7p \*  
AP: 1994EP-0111762 19940728  
DSR: BE DE ES FR GB IT LI NL  
  
DE4327245 A1 19950216 DW1995-12 C08G-002/00 7p  
AP: 1993DE-4327245 19930813  
  
CA2130030 A 19950214 DW1995-20 C08G-002/10  
AP: 1994CA-2130030 19940812  
  
BR9403237 A 19950411 DW1995-21 C08G-002/08  
AP: 1994BR-0003237 19940812  
  
JP07090037 A 19950404 DW1995-22 C08G-002/10 6p  
AP: 1994JP-0191526 19940815  
  
**EP-638599** A3 19951018 DW1996-16 C08G-002/30  
AP: 1994EP-0111762 19940728  
  
**US5608030** A 19970304 DW1997-15 C08G-063/78 4p  
AP: 1994US-0290377 19940815  
  
CN1102417 A 19950510 DW1997-26 C08G-002/00  
AP: 1994CN-0109421 19940812  
  
TW-348180 A 19981221 DW1999-21 C08G-002/00  
AP: 1994TW-0108021 19940831  
  
**EP-638599** B1 19991110 DW1999-52 B01J-019/24 Ger  
AP: 1994EP-0111762 19940728  
DSR: BE DE ES FR GB IT NL



DE59408901 G 19991216 DW2000-05 B01J-019/24

FD: Based on EP-638599

AP: 1994DE-5008901 19940728; 1994EP-0111762 19940728

ES2141180 T3 20000316 DW2000-21 B01J-019/24

FD: Based on EP-638599

AP: 1994EP-0111762 19940728

**PR** - 1993DE-4327245 19930813

**CT** - DE1770281 (Cat. A); EP--28499 (Cat. A); EP-389227 (Cat. A)

**IC** - B01J-019/24 C08G-002/00 C08G-002/08 C08G-002/10 C08G-002/30 C08G-063/78 B29B-007/76 B29B-007/84 C08G-002/06 C08G-002/28 C08G-063/00 C08L-059/00

**AB** - EP-638599 A

A process for the continuous prodn. of end gp.-stabilised homo- and co-polyoxymethylenes (I) in a homogeneous phase comprises (a) polymerising cyclic formaldehyde oligomers (II) at the usual temp. and pressure in the presence of 0.005-500 ppm of a proton acid as initiator (III), in the polymerisation zone of a tubular reactor with static mixing elements, with a residence time of 0.1-10 mins., (b) immediately deactivating the initiator with simultaneous stabilisation of the chain ends in the presence of residual monomers, with a running transition between polymerisation zone and deactivation zone which is established simply by adding the deactivator (IV), and then (c) removing the volatile components in a degassing system.

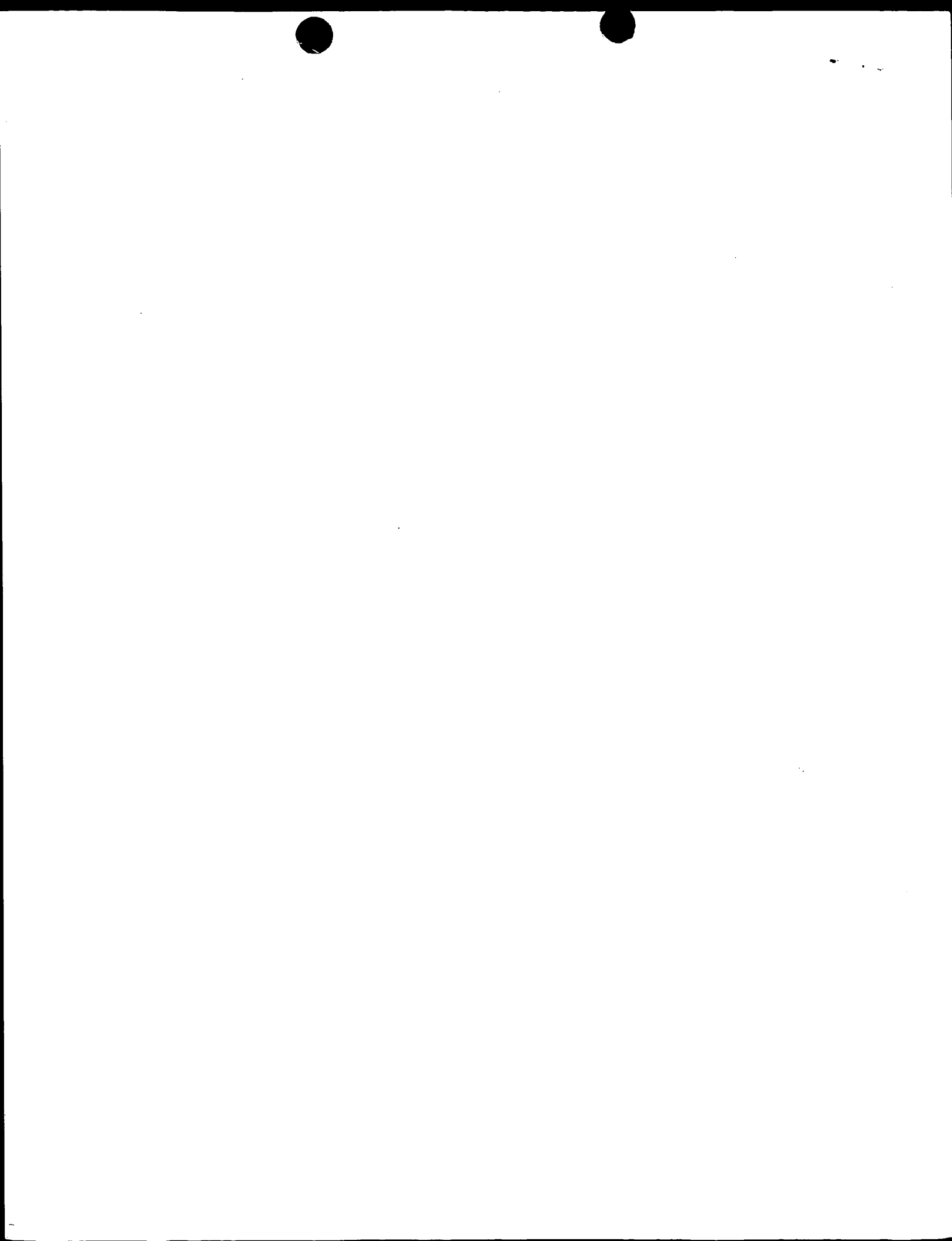
USE - Used as engineering plastics in cars, electrical prods. and machines, and in sanitary and water installations.

ADVANTAGE - Unlike conventional polyacetals, (I) have a monomodal mol. wt. distribution. The absence of low-mol. wt. fractions results in polyacetals and comparable hardness and rigidity combined with increased impact strength. (Dwg.0/0)

**MC** - CPI: A02-C A05-H02A A10-D A10-G01A

**UP** - 1995-11

**UE** - 1995-12; 1995-20; 1995-21; 1995-22; 1996-16; 1997-26; 1999-21; 1999-52; 2000-05; 2000-21



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 638 599 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**(27) Anmeldenummer: **94111762.4**(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08G 2/30, C08G 2/10**(22) Anmeldetag: **28.07.94**(30) Priorität: **13.08.93 DE 4327245**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.02.95 Patentblatt 95/07**(34) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT LU NL**(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Brüningstrasse 50**  
**D-65929 Frankfurt am Main (DE)**(72) Erfinder: **Hoffmocker, Michael, Dr.**  
**Feldbergblick 11**  
**D-65527 Niedernhausen (DE)**  
Erfinder: **Mück, Karl-Friedrich, Dr.**  
**Schnitterweg 7**  
**D-65207 Wiesbaden (DE)**  
Erfinder: **Schlaf, Helmut, Dr.**  
**Zum Gimbacher Hof 20**  
**D-65779 Kelkheim (DE)**  
Erfinder: **Burg, Karlheinz, Dr.**  
**Eichenweg 18**  
**D-65207 Wiesbaden (DE)**(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyacetalen.**

(57) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von endgruppenstabilen Homo- und Copolyoxymethylenen in homogener Phase, bei dem in einem Rohrreaktor mit statischen Mischelementen cyclische Formaldehydoligomere in Gegenwart von Protonensäuren als Initiatoren in Mengen von 0,005 bis 500 ppm in einer Polymerisationszone polymerisiert werden, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in dieser Zone 0,1 bis 10 min beträgt und sich unmittelbar an die Polymerisation eine Desaktivierung des Initiators anschließt, wobei ein fließender Übergang zwischen Polymerisations- und Desaktivatorzone besteht, der lediglich durch die Zugabe des Desaktivators festgelegt ist, und wobei neben der Desaktivierung eine Stabilisierung der Kettenenden in Gegenwart von Restmonomeren vorgenommen wird, worauf in einem nachgeschalteten Entgasungsaggregat die flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Stabilisierung wird in Gegenwart alkalischer Substanzen, entweder bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser oder primären Alkoholen oder bei 175 °C bis 250 °C in Abwesenheit dieser Zusätze, vorgenommen.

**EP 0 638 599 A2**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Endgruppenstabilisierung von Polyacetalen in homogener Phase.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenhomo- und Oxymethylenocopolymeren aus Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, insbesondere Trioxan, in Gegenwart von kationisch wirksamen Initiatoren bekannt. Die kontinuierliche Polymerisation der Monomeren im technischen Maßstab ist beispielsweise in vielen Veröffentlichungen beschrieben (US-A-3,027,352, US-A-3,803,094, DE-C-1 161 421, DE-C-1 495 228, DE-C-1 720 358 und DE-C-3 018 898). Als Polymerisationsreaktoren sind u.a. beschrieben: Knetter, Extruder, Walzen oder Bänder. Gemeinsames Merkmal dieser Verfahren ist ein während der Polymerisation stattfindender Phasenübergang von gasförmigen bzw. flüssigen Monomeren zum teilkristallinen festen Polymeren. Das Abführen der hierbei frei werdenden Polymerisations- und Kristallisationswärme ist oftmals nur durch eine teilweise Verdampfung der Monomeren möglich und verursacht daher Umsatzeinbußen.

In der europäischen Patentschrift EP-B-0 080 656 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Massepolymerisation von Trioxan in homogener, flüssiger Phase bei Temperaturen oberhalb von 135 °C beschrieben. Als Vorteile dieses Verfahrens werden u.a. genannt: einfache Handhabung des Prozesses, geringer Energieaufwand und Polymerisate mit gleichbleibender Produktqualität.

Bei Nacharbeitung des bekannten Verfahrens hat sich jedoch herausgestellt, daß während der Polymerisation in verstärktem Maße Nebenreaktionen ablaufen, die ein Entstehen unerwünschter Endgruppen an den Polymerketten begünstigen.

Sie setzen u.a. die thermische Beständigkeit der erzeugten Polymeren herab und beeinflussen auf diese Weise die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften der Produkte.

Es bestand daher die Aufgabe, die genannten Nachteile zu umgehen.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von endgruppenstabilen Homo- und Copolyoxymethylenen in homogener Phase, bei dem in einem Rohrreaktor mit statischen Mischelementen cyclische Formaldehydoligomere in Gegenwart von Protonensäuren als Initiatoren in Mengen von 0,005 bis 500 ppm, vorzugsweise von 0,01 bis 50 ppm und insbesondere von 0,01 bis 5 ppm, in einer Polymerisationszone polymerisiert werden, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in dieser Zone 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 2 Minuten, beträgt und sich unmittelbar an die Polymerisation eine Desaktivierung des Initiators anschließt, wobei ein fließender Übergang zwischen Polymerisations- und Desaktivatorzone besteht, der lediglich durch die Zugabe des Desaktivators festgelegt ist, und wobei neben der Desaktivierung eine Stabilisierung der Kettenenden von Restmonomeren vorgenommen wird, worauf in einem nachgeschalteten Entgasungsaggregat die flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Durch das Verfahren gemäß der Erfindung gelingt es einerseits, die Bildung der destabilisierenden Endgruppen durch die Prozeßführung weitgehend zu unterdrücken und andererseits den Restanteil der unerwünschten Endgruppen durch einen der Polymerisation nachgeschalteten Prozeß zu entfernen bzw. zu verkapern.

Als Oligomer für die Homo- und Copolymerisation gemäß der Erfindung wird vorzugsweise Trioxan eingesetzt. Entscheidend für den erfolgreichen Ablauf des Verfahrens ist es, daß der notwendige hydrolytische Kettenendenabbau bzw. die Endgruppenverkapern sich unmittelbar an die Polymerisation anschließt und in Gegenwart von Restmonomeren, d.h. nicht umgesetzten Monomeren, erfolgt.

Als Comonomere für die Polymerisation z.B. des Trioxans eignen sich cyclische Acetale wie Dioxolan, Diethylenglykol- oder Triethylenglykolformal, Butandiolformal oder lineare Polyacetale z.B. Polydioxolan oder Polyethylenglykolformal. Die Mengenanteile der Comonomeren oder Mischungen daraus betragen 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%. Die Zugabe der Comonomeren kann entweder in Mischung mit dem Hauptmonomeren oder in Form eines reaktiven Präpolymeren erfolgen. Gleichfalls durchführbar ist ein Zuschleusen des oder der Comonomeren nach erfolgter Homopolymerisation des Hauptmonomeren in die Polymerschmelze. Das oder die entsprechenden Comonomeren werden dann durch Transacetalisierungsreaktionen statistisch in die Polymerkette eingebaut. Für diese Reaktion liegt die benötigte Verweilzeit im Bereich von 0,1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 0,3 bis 5 Minuten, insbesondere 0,5 bis 2 Minuten.

Die Verwendung von bifunktionellen Comonomeren führt zu teilvernetzten oder verzweigten Produkten.

Als Initiatoren eignen sich Protonensäuren wie Perchlorsäure, Perfluoralkansulfonsäuren, vorzugsweise Trifluormethansulfonsäure sowie deren Anhydride sowie Heteropolysäuren oder Isopolysäuren (EP-B-0 325 052 und EP-B-0 347 119). Besonders vorteilhaft sind Heteropolysäuren mit Phosphor als Heteroatom. Am besten geeignet ist die Wolframatophosphorsäure  $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ .

Durch die Verwendung von kationisch wirksamen Initiatoren mit voluminösen Anionen, wie sie die Hetero- und Isopolysäuren aufweisen, können unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden.

Die Initiatoren können in Mengen von 0,005 bis 500 ppm eingesetzt werden. Der bevorzugte Bereich liegt bei 0,01 bis 50 ppm, insbesondere bei 0,01 bis 5 ppm. Da die Initiatorkonzentration in hohem Maße die Molmasse beeinflusst, ist es empfehlenswert, den Initiator in gelöster, verdünnter Form zu dosieren. Als Lösemittel können prinzipiell alle die Polymerisation nicht beeinflussende Verbindungen verwendet werden; vorzuziehen sind cyclische und lineare Ether wie Oligoglykoldialkylether oder deren Mischungen mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen z.B. Cyclohexan; überraschenderweise sind auch Lactone wie Butyrolacton geeignet.

Die Molmassen der Polymeren können in bekannter Weise durch Regler auf die gewünschten Werte eingestellt werden. Als Kettenüberträger kommen in erster Linie Formale einwertiger Alkohole wie Methylal oder Butylal in Frage. Weniger geeignet sind die diesen Verbindungen zugrundeliegenden Alkohole selbst oder Wasser als Regler, da sie bei der Kettenübertragung die Bildung instabiler Kettenenden verursachen. Die üblicherweise verwendeten Mengen liegen bei 10 bis 5000 ppm, die bevorzugte Konzentration bei 50 und 1000 ppm. Die Dosierung der Regler kann in bekannter Weise durch Zumischung zu den Monomeren vorgenommen werden. Es ist darüberhinaus aber auch möglich, die als Regler dienenden Substanzen zusammen mit dem Initiator in gleicher Lösung oder getrennt zu dosieren.

Als Polymerisationsreaktoren kommen alle Aggregate in Frage, die eine schnelle homogene Durchmischung von Monomeren und Initiatorlösung gewährleisten, den während der Polymerisation stattfindenden Viskositätsanstieg ohne Leistungsverlust überwinden und eine homogene Einmischung der Desaktivatoren, Stabilisatoren und Zuschlagstoffe garantieren. Von den einsetzbaren Aggregaten wie Kneten, Extruder, Rührkessel oder Rohrreaktor mit Einbauten sind mit statischen Mischern ausgestattete Rohrreaktoren aufgrund des engen Verweilzeitspektrums für die Polymerschmelze vorzuziehen. Im Gegensatz zu der EP-B 0 080 656 wird das Verfahren in solchen Apparaten durchgeführt, die keine eingebauten Abtrennvorrichtungen in Form von Engpässen z.B. vor der Eindosierung des Desaktivators besitzen. Die Erhöhung der lokalen Strömungsgeschwindigkeit der Schmelze zwischen den einzelnen Reaktionszonen ist somit nicht erforderlich.

Der Polymerisationsreaktor ist temperierbar und druckfest ausgelegt. Durch die Einrichtung von Temperierzonen kann dem Reaktor ein bestimmtes Temperaturprofil aufgeprägt werden. Entlang des Reaktors befinden sich Meßstellen für Druck und Temperatur sowie Dosierstellen für Monomere, Initiator, Desaktivator und andere Zuschlagstoffe. Die bei der Polymerisation angewandten Temperaturen und Drücke entsprechen den üblichen, in der Praxis bekannten Werten, wie sie z.B. in der EP-B-0 080 656 beschrieben sind, und auf die hiermit Bezug genommen wird.

Für jeden der angegebenen Verfahrensschritte sind die Dimensionen, d.h. Durchmesser und Länge der entsprechenden statischen Mischelemente, in Abhängigkeit von Viskosität und Verweilzeit auszuwählen, wobei der Druckverlust möglichst klein gehalten werden soll. Hierbei greift man auf die Angaben der Hersteller derartiger Mischelemente zurück.

So muß beispielsweise ein Rohrreaktor derart ausgelegt sein, daß ein enges Verweilzeitspektrum resultiert, welches einen Gleichgewichtsumsatz ermöglicht, bei dem dann durch minimierte Verweilzeit zwangsläufig wenig Nebenreaktionen auftreten können.

Eine geeignete Vorrichtung ist in der am 13. August 1993 eingereichten deutschen Patentanmeldung P 43 27 246.0 mit dem Titel "Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Polyacetalen und ihre Verwendung" beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Es hat sich gezeigt, daß die Verweilzeit der Reaktionsmischung im polymerisationsaktiven Zustand von entscheidendem Einfluß auf den Umsatz der Monomeren und den Ablauf der nicht erwünschten Nebenreaktionen ist. Die einzuhaltende Verweilzeit beträgt 0,1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 0,3 bis 5 Minuten und insbesondere 0,5 bis 2 Minuten. Der zu erzielende Umsatz liegt dabei bei 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere. Die Molmassen ( $M_w$ ) der erzeugten Polyacetale liegen ohne Verwendung von Reglern im Bereich von 50.000 bis 300.000 (GPC gegen Polystyrolstandard).

Zur Desaktivierung des Initiators in der Polymerschmelze werden basische Verbindungen z.B. Salze wie Soda oder Dinatriumhydrogenphosphat sowie aliphatische oder aromatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine verwendet, wobei bevorzugt leicht flüchtige tertiäre Amine zum Einsatz kommen.

Es hat sich dabei überraschend herausgestellt, daß die als Desaktivatoren verwendeten basischen Salze oder Amine darüberhinaus in der Lage sind, instabile Kettenenden chemisch abzubauen. Von besonderem Vorteil ist dabei die Gegenwart von nicht umgesetzten Monomeren, die die Funktion eines Lösemittels und Transportvermittlers zur verbesserten Diffusion übernehmen. Die thermische Stabilität der so behandelten Polyacetalcopolymeren entspricht den Produkten, die durch Lösemittelhydrolyse aufgearbeitet werden. Die erhaltenen Produkte zeigen sehr gute Farbwerte und sind stippenfrei.

Die Konzentrationen der alkalischen Agenzien bewegen sich bei 0,001 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, wobei der Bereich von 0,02 bis 2,0 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 1,0 Gew.-%

bevorzugt ist.

Die im zweiten Verfahrensschritt in der Desaktivierungszone anzuwendende Temperatur liegt bei 150 °C bis 250 °C, vorzugsweise 170 °C bis 200 °C. In dem unteren Temperaturbereich kann gegebenenfalls ein Zusatz kleiner Mengen Wasser oder primärer Alkohole mit bis zu 3 C-Atomen im Alkylrest im Mengenbereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, erfolgen, wodurch die Aktivität der endgruppenabbauenden Agenzien erhöht und die erforderliche Kontaktzeit verkürzt wird. Hierbei ist die Effizienz von Wasser oder primären Alkoholen deutlich größer als die von primären Alkoholen. Eine Abwandlung des Verfahrens besteht darin, daß der Temperaturbereich bei 175 °C bis 250 °C, vorzugsweise bei 175 °C bis 200 °C liegt, wobei in Abwesenheit von Wasser oder primären Alkoholen gearbeitet wird. Es hat sich für die Abbaugeschwindigkeit als vorteilhaft erwiesen, 20 bis 30 °C über der Polymerisationstemperatur zu bleiben. Der einzuhaltende Druckbereich reicht von 20 bis 200 bar, vorzugsweise von 20 bis 50 bar.

Die einzustellende Verweilzeit in der Desaktivator- und Stabilisierungszone beträgt 0,2 bis 15 Minuten, vorzugsweise sind 1 bis 15 Minuten, insbesondere 2 bis 10 Minuten einzustellen.

Die Kombination der Desaktivierung des Initiators mit der Stabilisierung, d.h. dem chemischen Abbau der instabilen Kettenenden von Copolymeren kann vorteilhaft auch für die gleichzeitige Desaktivierung und Verkappung der Kettenenden von Homopolymeren eingesetzt werden. Durch die gleichzeitige Zugabe eines geeigneten Desaktivators und einer die Hemiacetalendgruppen verschließenden Komponente, wie Carbonsäureanhydride oder Orthocarbonsäureester, werden die Halbacetalendgruppen zu thermisch stabilen Ester- oder Ethergruppen umgesetzt. Auch in diesem Fall ist es von besonderem Vorteil, wenn die Reaktion in Gegenwart nicht umgesetzter Monomere stattfindet.

In dem anschließenden Entgasungsteil werden die flüchtigen Bestandteile, z.B. nicht umgesetzte Monomere, Abbauprodukte, Lösemittel und Desaktivatoren, durch Druckabsenkung verdampft. Nach erfolgter Entgasung werden in einem Konfektionierextruder die üblichen Zusatzstoffe eingemischt. Es handelt sich dabei u.a. um Stabilisatoren gegen Licht, Wärme, Oxidation, um Nukleierungsmittel und Pigmente, Gleitmittel und Füllstoffe wie Kreide und Glasfaser.

Die hergestellten Produkte zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Polyacetalen durch eine unimodale Molmassenverteilung aus. Der fehlende niedermolekulare Anteil führt zu Produkten mit vergleichbaren Härte- und Steifigkeitswerten, sowie erhöhter Zähigkeit. Die Produkte finden auf den üblichen Einsatzgebieten, wie Automobilbau, Elektroindustrie, Maschinenbau sowie Sanitär- und Wasserinstallationen, Verwendung.

#### Beispiele

Die Monomermischung, bestehend aus Trioxan und Dioxolan, wurde in einem temperierten Vorratskessel (80 °C) angesetzt. Über eine Dosierpumpe wurde die Monomermischung am Reaktorkopf in den Polymerisationsreaktor (Rohrreaktor ausgestattet mit statischen Mischelementen) eingebracht. Eine Lösung des Initiators wird im Reaktorkopf in den Monomerstrom eingedüst. In der Vormischstrecke wurden die beiden Mischungen innig miteinander vermischt. Die Polymerisation fand im folgenden Reaktorabschnitt statt. Anschließend wurde die Desaktivator- bzw. Verkappungslösung in die Polymerschmelze eingespritzt und über statische Mischer homogen eingearbeitet. Die Desaktivierung bzw. Endgruppenverkappung fand in der als Verweilzeitstrecke ausgelegten dritten Zone des Reaktors statt. Der Druck im Reaktor wurde über ein Drosselventil am Reaktorausgang eingestellt. Das Produkt wurde über dieses Drosselventil auf Atmosphärendruck entspannt und erstarrte spontan. Dabei verdampfte ein Großteil der Restmonomere.

Die Temperatur in der Desaktivatorzone bei den Beispielen der Tabelle 1 betrug in der Regel 155 °C.

Die Beispiele 1 V und 2V sind Vergleichsbeispiele.



Tabelle 1

Beispiel	Monomere [Gew.-%]	Initiator [mg/kg]	Verweilzeit in Polymerisationszone [min]	Desaktivator [Gew.-%]	Verweilzeit Desaktivatorzone [min]	Endkonzentration instabiler Endgruppen [Gew.-%]
1	Trioxan/Dioxolan 97 3	TMS <sup>1)</sup> 0,2	2	TEA <sup>3)</sup> /Monomere <sup>4)</sup> 1,0 20	10	2,5
2	" "	"	2	TEA/H <sub>2</sub> O/Monomere 0,1 2 20	2	0,8
3	" "	"	2	" " "	5	0,4
4	" "	"	2	" " "	5	1,5
5	" "	HWP <sup>2)</sup> 1	2	TEA/H <sub>2</sub> O/Monomere 0,1 2 20	5	0,25
1V	" "	TMS 0,2	15	TEA/Monomere 1,0 20	10	3,5
6	Trioxan 100	TMS 0,2	2	TEA/ESA <sup>5)</sup> /Monomere 1 3 20	10	2,5
2V	"	"	2	ESA/Monomere 3 20	10	12

1) Trifluormethansulfonsäure, 2) Hexawolframatophosphorsäure, 3) Triethylamin,

4) Trioxan und Formaldehyd, 5) Essigsäureanhydrid

Die Tabelle 2 zeigt den Einfluß von Temperatur und Wassergehalt in der Desaktivatorzone an. Hierbei ist deutlich ablesbar, daß höhere Temperaturen bei Abwesenheit von Wasser in der Desaktivatorzone den Abbau der vorhandenen instabilen Endgruppen im Rohpolymer wesentlich erhöhen.

Tabelle 2

Beispiele	Desaktivator	Temperatur in der Desaktivator- zone [°C]	Verweilzeit in der Desaktivator- zone [min]	Endkonzentration instabiler Endgruppen [%]
7	0,3 % Tri- ethylamin	155	7,5	3,9
8		165		2,1
9		175		0,7
10		185		0,1
11	4 % Wasser 0,3 % Tri- ethylamin	155	7,5	1,0
12		165		0,8
13		175		0,6
14		185		0,8

Für die Bestimmung der instabilen Endgruppen wird das aus dem Rohrreaktor anfallende Polyacetal in einer alkalischen Methanol-Wasser-Lösung bei 170 °C behandelt, um die instabilen Kettenenden abzubauen.

Die alkalische Methanol-Wasser-Lösung wird angesetzt aus 400 ml demineralisiertem Wasser, 600 ml Methanol und 3,4 ml 25 %igem Ammoniak.

Von der zu analysierenden Polyacetalprobe werden 20 bis 1000 mg in einen 150 ml Kleinautoklaven eingewogen und 40 ml der alkalischen Methanol-Wasser-Lösung zugesetzt. Die Probe wird eine Stunde bei 170 °C behandelt. Anschließend wird abgekühlt und filtriert. Der während der Behandlung abgespaltene Formaldehyd liegt in der Lösung vor und wird nach der Lutidinmethode (T. Nash, Biochem. J., Vol. 55, 416 (1953) bestimmt. Er wird auf die Einwaage bezogen und ist ein Maß für die instabilen Kettenenden.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von endgruppenstabilen Homo- und Copolyoxymethylenen in homogener Phase, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Rohrreaktor mit statischen Mischelementen cyclische Formaldehydoligomere in Gegenwart von Protonensäuren als Initiatoren in Mengen von 0,005 bis 500 ppm in einer Polymerisationszone in einem ersten Verfahrensschritt bei in der Praxis bekannten Werten für Temperatur und Druck polymerisiert werden, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in dieser Zone 0,1 bis 10 min beträgt und sich unmittelbar an die Polymerisation eine Desaktivierung des Initiators als zweiten Verfahrensschritt anschließt, wobei ein fließender Übergang zwischen Polymerisations- und Desaktivatorzone besteht, der lediglich durch die Zugabe des Desaktivators festgelegt ist, und wobei neben der Desaktivierung eine Stabilisierung der Kettenenden in Gegenwart von Restmonomeren vorgenommen wird, worauf in einem nachgeschalteten Entgasungsaggregat die flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator in Mengen von 0,01 bis 50 ppm, insbesondere 0,01 bis 5 ppm eingesetzt wird und die Verweilzeit in der Polymerisationsphase 0,3 bis 5 Minuten, insbesondere 0,5 bis 2 Minuten beträgt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolyoxymethylen hergestellt wird, bei dem die Stabilisierung durch hydrolytischen Abbau der Kettenenden erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Homopolyoxymethylen hergestellt wird, bei dem die Stabilisierung durch eine Verknüppungsreaktion erfolgt.
- 10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator in gelöster, verdünnter Form eingesetzt wird und vorzugsweise eine Hetero- oder Isopolysäure darstellt.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit im zweiten Verfahrensschritt 0,2 bis 15 Minuten, vorzugsweise 1 bis 15 und insbesondere 2 bis 10 Minuten und der Druckbereich 20 bis 200 bar, vorzugsweise 20 bis 50 bar, beträgt.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Desaktivierung des Initiators basische Verbindungen in Mengen von 0,001 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2,0 und insbesondere 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, eingesetzt werden.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Soda, Dinatriumhydrogenphosphat, aliphatische oder aromatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, vorzugsweise leicht flüchtige tertiäre Amine eingesetzt werden.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Desaktivierung bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C, vorzugsweise 170 °C bis 200 °C erfolgt und gegebenenfalls zusätzlich zu den basischen Verbindungen Wasser oder primäre Alkohole mit bis zu 3 C-Atomen in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymermenge, eingesetzt werden.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Desaktivierung bei Temperaturen von 175 °C bis 250 °C, vorzugsweise 175 °C bis 200 °C erfolgt, wobei in Abwesenheit von Wasser oder primären Alkoholen gearbeitet wird.
- 40 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an die Entgasung Zusatzstoffe in Form von Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Pigmenten, Gleitmittel und Füllstoffen zugegeben werden.

40

45

50

55



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 638 599 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(2) Anmeldenummer: **94111762.4**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 19/24, C08G 2/30,  
C08G 2/10**

(22) Anmeldetag: **28.07.94**

(30) Priorität: **13.08.93 DE 4327245**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.02.95 Patentblatt 95/07**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT LU NL**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **18.10.95 Patentblatt 95/42**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Brüningstrasse 50**  
**D-65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **Hoffmockel, Michael, Dr.**  
**Feldbergblick 11**  
**D-65527 Niedernhausen (DE)**  
Erfinder: **Mück, Karl-Friedrich, Dr.**  
**Schnitterweg 7**  
**D-65207 Wiesbaden (DE)**  
Erfinder: **Schlaf, Helmut, Dr.**  
**Zum Gimbacher Hof 20**  
**D-65779 Kelkheim (DE)**  
Erfinder: **Burg, Karlheinz, Dr.**  
**Eichenweg 18**  
**D-65207 Wiesbaden (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyacetalen.**

(57) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von endgruppenstabilen Homo- und Copolyoxymethylenen in homogener Phase, bei dem in einem Rohrreaktor mit statischen Mischelementen cyclische Formaldehydoligomere in Gegenwart von Protonensäuren als Initiatoren in Mengen von 0,005 bis 500 ppm in einer Polymerisationszone polymerisiert werden, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in dieser Zone 0,1 bis 10 min beträgt und sich unmittelbar an die Polymerisation eine Desaktivierung des Initiators anschließt, wobei ein fließender Übergang zwischen Polymerisations- und Desaktivatorzone besteht, der lediglich durch die Zugabe des Desaktivators festgelegt ist, und wobei neben der Desaktivierung eine Stabilisierung der Kettenenden in Gegenwart von Restmonomeren vorgenommen wird, worauf in einem nachgeschalteten Entgasungsaggregat die flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Die Stabilisierung wird in Gegenwart alkalischer Substanzen, entweder bei Temperaturen von 150 °C bis 250 °C, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser oder primären Alkoholen oder bei 175 °C bis 250 °C in Abwesenheit dieser Zusätze, vorgenommen.

**EP 0 638 599 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 1762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 389 227 (HOECHST CELANESE CORP) 26. September 1990 * Seite 10, Zeile 16 - Zeile 55 * ---	
A	DE-A-17 70 281 (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA) 30. März 1972 * Ansprüche 10-13 * ---	
A	EP-A-0 028 499 (UBE INDUSTRIES) 13. Mai 1981 * Seite 9, Zeile 9 - Zeile 26 * -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	23. August 1995	Stienon, P
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)